

⑤1

Int. Cl. 2:

**C 08 J 3/22**

①9

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 J 3/20

C 08 L 23/00

C 08 L 23/10

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DE 26 52 628 A 1**

①1

# **Offenlegungsschrift 26 52 628**

②1

Aktenzeichen:

P 26 52 628.3

②2

Anmeldetag:

19. 11. 76

④3

Offenlegungstag:

24. 5. 78

③0

Unionspriorität:

③2

③3

③1

⑤4

Bezeichnung:

Farbmittelpräparationen auf Basis von Polypropylenwachs

⑦1

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

⑦2

Erfinder:

Engelmann, Manfred, Dipl.-Chem. Dr.; Maier, Karl; 8900 Augsburg;  
Spange, Arno, Dipl.-Chem. Dr., 6236 Eschborn; Dewald, Bernd,  
Ing.(grad.), 6271 Idstein; Lenz, Hans-Joachim, 6239 Lorsbach;  
Teige, Wolfgang, Ing.(grad.), 6233 Kelkheim

**DE 26 52 628 A 1**

Patentansprüche

1. Farbmittelpräparationen aus einer Mischung von Polypropylenwachs mit Pigmenten, dadurch gekennzeichnet, daß das Polypropylenwachs eine Viskosität von 500 bis 5000 cP, gemessen bei 170°C, und einem isotaktischen Anteil von 40 bis 90 Gew.-%, aufweist.
2. Farbmittelpräparationen nach Anspruch 1, bei denen das Polypropylenwachs eine Viskosität von 1000 bis 5000 cP, gemessen bei 170°C, aufweist.
3. Farbmittelpräparationen nach Anspruch 1 und 2, bei denen das Polypropylenwachs einen isotaktischen Anteil von 50 bis 80 Gew.-% aufweist.
4. Farbmittelpräparationen nach Anspruch 1 bis 3, bei denen das Farbmittel ein Pigment ist.
5. Farbmittelpräparationen nach Anspruch 1 bis 4, bei denen der Farbmittelanteil bis zu 80 Gew.-% ist.
6. Farbmittelpräparationen nach Anspruch 1 bis 5, bei denen der Farbmittelanteil 20 bis 70 Gew.-% ist.
7. Verwendung der Farbmittelpräparationen nach Anspruch 1 bis 6, zur Einfärbung von Polyolefinen in der Masse.
8. Verwendung der Farbmittelpräparationen nach Anspruch 1 bis 6 zur Einfärbung von Polypropylen.

Aktenzeichen:

HOE 76/F 267

Datum: 18. November 1976

Dr.K1/UM

Farbmittelpräparationen auf Basis von Polypropylenwachs

Die Erfindung betrifft die Dispergierung von Farbmitteln, insbesondere Pigmenten, <sup>in</sup> polymeren Massen, insbesondere Polypropylen, unter Verwendung von Pigmentträgermischungen.

Für das Einfärben thermoplastischer Kunststoffe geeignete Pigmentpräparationen sind bereits bekannt.

So können derartige Pigmentträgermischungen durch den Einfluß scherender Kräfte auf eine Mischung von Farbpigmenten mit Polyolefinen bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden. Die DT-AS 16 69 651 betrifft beispielsweise die Verwendung einer Mischung zur Pigmentzubereitung, die aus 10 bis 25% eines organischen Pigments und 90 bis 75% eines Polyäthylens, das mindestens zur Hälfte der Menge des Polyäthylens aus niedermolekularem Polyäthylen besteht. Die Verwendung derartiger Präparationen zur Einfärbung von Polypropylenformteilen, insbesondere Folien und Fäden, hat jedoch den Nachteil, daß das an sich mit

dem Polypropylen unverträgliche Polyäthylwachs an die Oberfläche wandert und sich dort als störender Film bemerkbar machen kann.

Auch die Verwendung von Polypropylen zur Herstellung von Pigmentpräparationen ist bereits beschrieben. So bezieht sich die DT-PS 12 39 093 beispielsweise auf die Anwendung von Mischungen von amorphen Äthylen-Propylen-Blockmischpolymerisaten mit Schmelzviskositäten zwischen 5 000 und 300 000 cP/150°C und niedermolekularem, kristallinem Polypropylen mit an das niedermolekulare Polypropylen anpolymerisierten von Propylen verschiedenen  $\alpha$ -Monoolefinen.

In der DT-OS 15 44 830 wird die Verwendung von amorphen Homo- oder Mischpolymerisaten aus Propylen, Buten, Hexan oder Propylen-Äthylen-Blockmischpolymerisaten beschrieben. Auch hier betragen die Viskositäten 5 000 - 300 000 cP, insbesondere 10 000 bis 200 000 cP/150°C.

Die Herstellung dieser amorphen Polypropylene ist vergleichsweise aufwendig, da neben der Polymerisation auch noch eine Extraktion durchgeführt wird, um zu diesen Polypropylenen zu kommen. Im Falle der Mischungen aus mehreren Trägermaterialien kommt als zusätzliche Maßnahme die Herstellung der weiteren Komponenten und die Mischung hinzu.

Durch Einbau größerer Mengen amorphen Polypropylen werden die mechanischen Eigenschaften des isotaktischen Polypropylen negativ beeinflusst. Aus diesem Grund werden amorphe Anteile bei der Herstellung von isotaktischem Polypropylen größtenteils extrahiert.

Es wurde nun gefunden, daß die Dispergierung von Farbmitteln, insbesondere Pigmenten in polymeren Massen, insbesondere Polypropylen, auf besonders einfache und vorteilhafte Weise dadurch erreicht werden kann, daß Pigmentpräparationen verwendet werden, die aus einer Mischung von Pigmenten und Polypropylenwachs bestehen und die dadurch gekennzeichnet sind, daß das Polypropylenwachs eine Viskosität von 500 bis 5 000 cP bei 170°C, bevorzugt 1 000 bis 3 000 cP bei 170°C und einen isotaktischen Anteil

zwischen 40 und 90, bevorzugt 50 bis 80 Gew.-%, aufweist.

Die Eignung dieses Systems ist überraschend, da, wie eingangs ausgeführt, im allgemeinen wesentlich höherviskose Polypropylene bzw. kompliziertere Mehrstoffsysteme eingesetzt werden müssen, um zu entsprechend guter Verteilung der Pigmente in den Präparationen zu gelangen.

Von besonderem Vorteil ist in diesem Zusammenhang, daß die zur Durchführung des Mischvorgangs notwendige Energie entsprechend der niedrigeren Viskositäten vergleichsweise gering ist bzw. einfachere Maschinen eingesetzt werden können.

Als weiterer sehr wesentlicher Vorteil ist anzusehen, daß derart niedrigviskose Trägermaterialien sich ausgezeichnet zur Sprühgranulierung eignen. Hierdurch wird es möglich, Polymerpulver mit festen Farbmitteln, insbesondere Pigmentpulver, gegebenenfalls auch mit Stabilisatoren oder Antioxidantien, vorzumischen und dadurch eine außerordentlich gute Vorverteilung zu erreichen. Dies ist besonders vorteilhaft bei der kontinuierlichen Herstellung derartiger Präparationen.

Als Farbmittel können Farbstoffe, bevorzugt jedoch organische oder anorganische Pigmente eingesetzt werden, wie z.B. Titan-dioxid, Cadmiumgelb, Ruß, Phthalocyaninpigmente, Azopigmente, Perylen- und Chinacridonderivate sowie gegebenenfalls deren Mischungen.

Die Farbmittelkonzentration kann bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% betragen.

In Anlehnung an die Veröffentlichungen von H.P. Luongo, J. Appl. Polym. Sci. 3, 302 (1960) und R.H. Hughes, J. Appl. Polym. Sci. 13, 417 (1969) wird der isotaktische Anteil des erfindungsgemäß eingesetzten Polypropylenwachses durch Infrarotanalyse aus dem Verhältnis der Extinktionen der Banden bei 10.0  $\mu\text{m}$  und 10.3  $\mu\text{m}$  ermittelt. Die Dichte bei 25°C beträgt etwa 0,87-0,89.

Polypropylenwachse mit diesen Eigenschaften können beispielsweise durch Polymerisation von Propylen in Lösung unter Verwendung von speziellen Zieglerkatalysatoren, die in der DT-OS 23 29 641 beschrieben sind, hergestellt werden.

Die Herstellung der Farbmittelpräparationen kann nach verschiedenen bekannten Methoden erfolgen:

Als diskontinuierlich arbeitende Geräte eignen sich die üblicherweise dafür eingesetzten Mischer und Kneter. So können zum Beispiel die Ausgangskomponenten Farbmittel, Polypropylenwachs und eventuelle Zusätze, wie zum Beispiel Netzmittel und Antioxidantien, im Sigmaschaukelkneter vorgemischt, aufgeschmolzen und geknetet werden. Auch kann das Farbmittel in das vorher aufgeschmolzene Polypropylenwachs eingearbeitet und bis zur einwandfreien Verteilung nachgeknetet werden.

Bevorzugt wird folgende Arbeitsweise: Das Polypropylenwachs wird aufgeschmolzen und auf das im Sigmaschaukelkneter vorgelegte Pigment gegeben. Anschließend wird geknetet, bis das Pigment im Polypropylenwachs zerteilt ist.

Selbstverständlich kann auch die Herstellung der Farbmittelpräparationen auf hierfür geeigneten kontinuierlich arbeitenden ein- und zweiwelligen Extrudern und Schneckenknetern (zum Beispiel Buss-Kokneter) oder zweiwelligen Knetscheibenschneckenpressen (Werner & Pfleiderer), um nur einige zu nennen, erfolgen. Bei diesen kontinuierlich arbeitenden Maschinen wird die Farbmittelpräparation gegebenenfalls direkt granuliert, sei es durch Stranggranulierung oder Kopfgranulierung (Heißabschlag oder Unterwasserabschlag).

Die Erfindungsgemäß erhaltenen Farbmittelpräparationen, die in Pulver-, Schuppen- oder Granulatform vorliegen können, eignen sich hervorragend zum Einfärben von polymeren Massen, insbesondere von Polypropylen. Die mit den neuen Farbmittelpräparationen eingefärbten Folien und Fäden zeichnen sich durch eine

sehr gute Pigmentzerteilung aus. Die mit den beschriebenen Polypropylenwachsen hergestellten Pigmentpräparationen haben eine sehr gute Fließfähigkeit, so daß auf einfache Weise während der Verarbeitung auch bei geringen Zusätzen eine homogene Verteilung von Pigmentpräparationen gegeben ist.

Ein zusätzlicher Vorteil der neuen Pigmentpräparationen ist, daß bei der Pigmentierung von Spinnfasern und Filamentgarnen, im Gegensatz zu Pigmentpräparationen auf Basis Polyäthylenwachs, bei thermischen Nachbehandlungsprozessen (Recken, Fixieren, Texturieren und Vernadeln) das Trägermaterial nicht an die Oberfläche wandert.

In den folgenden Beispielen bedeuten Teile - sofern nicht anders angegeben - Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

#### Herstellung des Katalysators

171 g Magnesiumäthylat wurden in 1000 ml Dieselöl suspendiert und bei 85° 330 ml Titan-tetrachlorid zugetropft. Dann wurde die Suspension 1 Stunde nachgerührt und anschließend der Feststoff mehrfach durch Dekantieren und erneutes Zugabe von Dieselöl von löslichen Titanverbindungen befreit. Etwa 20% des eingesetzten Titans waren auf dem Feststoff fixiert.

#### Herstellung von Polypropylenwachs A

In einem 50 l-Kessel mit Impellerrührer wurden 15 l Dieselöl vorgelegt (Siedebereich 140-160°) und Propylen auf 4,5 bar und Wasserstoff weiter auf 5 bar aufgedrückt. Nach dem Erwärmen auf 120° wurde eine Mischung des vorstehend genannten Katalysators (30 mMol, bezogen auf fixiertes Titan) mit 30 mMol Aluminiumdiäthylmonochlorid und 120 mMol Aluminiumtriäthyl, verdünnt mit 2 l Dieselöl derart zudosiert, daß bei konstanter Gaszuführung (4 kg Propylen und etwa 60 l Wasserstoff pro Stunde) der Druck und die Gaszusammensetzung im Gasraum des Reaktors konstant blieben. Nach einigen Stunden wurde die Reaktion durch

2652628

- 6 -  
7

Zugabe einer kleinen Menge an Wasser beendet und die Katalysatoren sowie das Lösemittel abgetrennt.

Das gebildete Wachs wies eine Schmelzviskosität, gemessen bei  $170^{\circ}$ , von 1200 cP auf. Gemäß IR-Analyse waren 72% kristallin. Die Dichte betrug 0,89 bei  $20^{\circ}$ .

#### Herstellung von Polypropylenwachs B

Es wurde wie oben verfahren mit folgenden Änderungen:

statt 0,5 bar  $H_2$  wurden nur 0,3 bar aufgedrückt, die Kontaktmischung setzte sich aus 100 mMol Aluminiumtriäthyl, 200 mMol Al-Diäthylmonochlorid und 50 mMol des obigen Katalysators zusammen. Das so erhaltene Wachs hatte eine Schmelzviskosität von 4000 cP/ $170^{\circ}$  und eine Dichte von 0,88. Die Kristallinität lag bei 55%.

809821/0232



Beispiel 1

In einem 20 l fassenden, kühlbaren Sigmaschaukelknetter (Hersteller: Werner & Pfleiderer) werden 2200 Teile des Disazofarbstoffes Pigment Yellow 83 (D.I. No. 21 108) vorgelegt. Auf dieses vorgelegte Pigment gießt man unter laufendem Kneten 3300 Teile vorher aufgeschmolzenes und auf 200° geheiztes Polypropylenwachs B. Anschließend knetet man noch eine Stunde nach, wobei die Temperatur der Mischung durch Kühlen des Kneters langsam auf 130° gebracht wird. Die so erhaltene Pigmentpräparation wird nach dem Erkalten zu einem Granulat zerkleinert.

Beispiel 2

Ersetzt man das in Beispiel 1 verwendete gelbe Pigment durch Pigment Red 149 (C.I. No. 71 137) und das Polypropylenwachs B durch das Polypropylenwachs A und arbeitet im übrigen in der angegebenen Weise, so erhält man eine entsprechende gut dispergierte Pigmentpräparation.

Beispiel 3

In einem 20 l fassenden kühlbaren Sigmaschaukelknetter (Hersteller: Werner & Pfleiderer) werden 4200 Teile des Cadmiumgelbs Pigment Yellow 37 (C.I. No. 77 199) vorgelegt. Darauf gießt man unter laufendem Kneten 2800 Teile vorher aufgeschmolzenes und auf 200° geheiztes Polypropylenwachs B. Anschließend knetet man noch 45 Minuten nach, wobei die Temperatur der zu knetenden Masse langsam auf 130° gebracht wird. Nach dem Erkalten wird die Präparation zu einem Granulat zerkleinert.

Die so erhaltene Pigmentpräparation eignet sich unter anderem auch für die Einfärbung von Spritzgußteilen. Hierfür ist es ratsam, zur Sicherstellung einer gleichmäßigen Verteilung diese hochkonzentrierte Präparation mit naturfarbenem Polymer, z.B. Polypropylenwachs oder Polypropylen bzw. Polyäthylen, auf eine geeignete Verarbeitungskonzentration zu verschneiden.

#### Beispiel 4

Das wie in Beispiel 1 beschrieben erhaltene Präparat wird in den Einfülltrichter einer Dosierbandwaage eingebracht, von wo es in einer Menge von 2,5%, bezogen auf das faserbildende Polymer, in die Einzugszone einer Doppelschneckenpresse geführt wird, die mit einem isotaktischen Polypropylen mit einem Schmelzindex von 45 (MFI 230/5 g/10 min) gespeist wird.

Am Ende der Presse wird die geschmolzene, pigmentierte Polymerschmelze mittels Zahnradschnecken bei einer Temperatur von 275° durch eine Lochplatte gedrückt, die 24 Bohrungen mit einer lichten Weite von 150 µm aufweist, mit einer Geschwindigkeit von 1250 m/min über zwei Galetten abgezogen und auf zylindrische Spulen aufgewickelt.

Nach dem Recken des Spinnfadens erhält man ein Filamentgarn mit einem Titer von 72 dtex (bestehend aus 24 Einzelfilamenten), einer Reißlänge von 47 Rkm und einer Reißdehnung von 27%, das sich durch einen intensiven rotstichig-gelben Farbton mit ausgezeichneten textilen Echtheitseigenschaften auszeichnet.

Eine mikroskopische Untersuchung der Filamentquerschnitte zeigt, daß die Pigmentteilchen gleichmäßig über den gesamten Querschnitt der Filamente verteilt sind. Die durchschnittliche Teilchengröße im gereckten Filamentgarn entspricht der durchschnittlichen Teilchengröße im eingesetzten Präparat.

Nach einer Thermofixierung des so pigmentierten Filamentgarnes bei 130° während 10 min sind unter dem Mikroskop - im Gegensatz zu entsprechenden Einfärbungen mit handelsüblichen Pigmentkonzentraten z.B. auf Basis eines handelsüblichen Polyäthylenwachses - keine an die Filamentoberfläche gewanderten Trägeranteile zu beobachten.

Beispiel 5

Das nach Beispiel 2 erhaltene Pigmentkonzentrat wird zu 2% einem Polypropylen mit einem Schmelzindex von 8 (MFI 230/5 g/10 min) mittels eines langsam laufenden Mischers beigemischt. Die Mischung wird anschließend auf einem Extruder, der mit einer Breitschlitzdüse ausgerüstet ist, bei einer Temperatur von 250° zu einer 100 µm starken Flachfolie verarbeitet.

Die so erhaltene Folie ist homogen und intensiv eingefärbt.

Beispiel 6

1,5% des nach Beispiel 3 erhaltenen Pigmentkonzentrats werden einem Polypropylen vom Spritzgußtyp mit einem Schmelzindex von 8 (MFI 230/5 g/10 min), mittels eines langsam laufenden Mischers beigemischt und auf einer Spritzgußmaschine bei 270° zu Formteilen verarbeitet.

Es werden homogene, intensiv gelb eingefärbte Formteile mit entsprechenden Echtheitseigenschaften erhalten.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**